

Partial Translation of Appendix 1

High Technology Material Series

Ultrafine Particles and Materials

Edited by the Material Science Society of Japan

Published by Shokabo Publishing Co., Ltd, Tokyo.

(The following is a translation of the second page (page 9), line 4 from the bottom, to the third page (page 10), line 12)

\$1.1.4 Methods of Producing Ultrafine Particles

(a) Build-Up Method and Breakdown Method

There are two options for particle preparation techniques, i.e., the breakdown method and the buildup method, which principally involve grinding. The breakdown method encompasses grinding in a broad sense. It has been thought that particle size can be ground to about $1\text{ }\mu\text{m}$ at the smallest. This was predicted considering the energy supplied to the grinders and the energy required to crush particles through collision. With various means devised for grinders, however, it has become possible to prepare particles with a size of nearly $0.1\text{ }\mu\text{m}$ using the breakdown method, via a mechanism whereby, for example, a small portion of the surface of a single fine particle is stripped, rather than the whole particle being crushed.

While precise control cannot generally be expected of the breakdown method, the method can be economically advantageous compared to the buildup method described below. In the case of ceramic raw materials, for example, both methods will be employed to suit the purpose. The buildup method is a method for synthesizing fine particles from atoms, molecules, ions, etc. The resulting particles feature smaller particle sizes

as compared to the breakdown method, and both methods cover the range of particle sizes from submicron to micron (Figure 1.6).

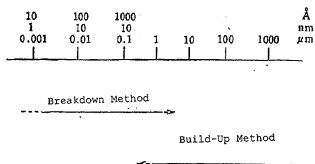


Figure 1.6 Particle Size Ranges for the Buildup Method and Breakdown Method

High Technology Material Series
Ultrafine Particles and Materials

Published on November 20, 1993, First Edition

Appendix 1

【添付書類】

参考文献 1

先端材料シリーズ



超微粒子と材料

日本材料科学会 編

1240013376

東京裳華房発行

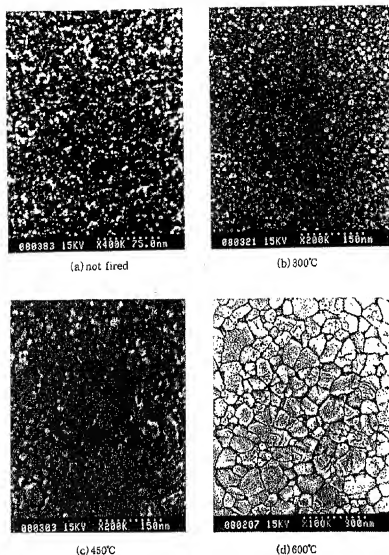


図 1.5 TiO_2 超微粒子の低温焼結²⁾。数 nm の超微粒子 (a) が、昇温 (b), (c) とともに焼結し、(d) 600°C という低温で、普通、高温焼結で生成するルチル相になっている。

§1.1.4 超微粒子の生成法

(a) ビルドアップ法とブレイクダウン法

粒子作製技術として、粉碎を中心とするブレイクダウン (break down) 法とビルドアップ (build up) 法という 2 つの方向がある。ブレイクダウン法は、広

い意味の粉碎である。従来、粉碎は $1\mu\text{m}$ 程度が限界とされてきた。粉碎器に投入されるエネルギーと、粒子どうしが衝突して割れるのに要するエネルギーを考察すると、そのように予測された。しかし、粉碎装置に工夫を凝らすことにより、たとえば、1個の微粒子全体が割れるのではなく、表面の小部分がはぎ取られるようなメカニズムにより、 $0.1\mu\text{m}$ に近い粒子をブレイクダウン法によって作ることが可能になってきている。

一般に、ブレイクダウン法は精緻な制御性は期待し難いものの、経済的には次に示すビルドアップ法に比して有利になりうる。セラミックス原料などとしては、対象に応じ、両者が使い分けられることになるであろう。ビルドアップ法は、原子、分子、イオンなどから微粒子を合成する方法である。生成される粒子は、ブレイクダウン法と比較すると小粒径側に特徴があり、サブミクロンからミクロンオーダーの粒径範囲を両者がカバーしている (図 1.6)。

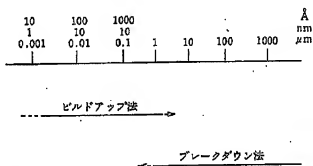


図 1.6 ビルドアップ法とブレイクダウン法の粒径範囲

粒径以外の特徴としては、ビルドアップ法では、原料として高純度物質を用いることが容易であるため、高純度微粉体の合成に適していることがあげられる。また、操作条件の適切な設定によって、粒度、粒度分布、結晶系などの制御が可能であり、さらにはスピネル、ペロブスカイトなどの結晶質、あるいは、アモルファス層などの複雑な多成分系への適用も可能と期待される。

このように、高純度物質を制御性よく合成しようというビルドアップ法の特徴は、機能性材料、構造材料いずれに対しても、今後の発展の可能性を有している。一方、制御パラメーターの数が多く、多様な物質を合成しようというこ

とは、プロセス制御のために高度な技術を必要とすることを意味しており、工学的体系化に向けての努力がなされねばならない。

(b) ビルドアップ法の分類

粒子の形成の場によって気相法と液相法、粒子形成に化学反応が関与するか否かによって、物理的方法と化学的方法とに分類するのが理解しやすい。固相ビルドアップ法はほとんど報告されていない。

物理的気相合成法は、何らかの方法で発生させた蒸気を、冷却、冷ガスとの混合、断熱膨張などによって過飽和状態として粒子を形成させる方法である。金属をるつば中などで加熱し、低圧の不活性気体中に蒸発させ凝縮させる低圧ガス中蒸発法は、その代表的なものである。るつばを電気ヒーターで加熱する方法は、不純物質の混入や、加熱温度の上限などの問題点がある。不純物の混入を防ぐため、あるいは難蒸発性物質を対象とするために、電子ビーム、レーザー、グロープラズマ、アークプラズマなどを利用するなど、多種多様な方法が試みられている。

化学的気相合成法は、Chemical Vapor Deposition 法、略して CVD 法とよばれる。炭化水素の部分酸化によるカーボンブラック、 TiCl_4 の酸化による TiO_2 など、すでに工業化されている CVD プロセスであり、流通式の化学反応装置が用いられている。液相法は、化学反応を利用して生成物を微粒子として沈殿させる方法が主である。均一で微細な微粒子を生成させ、それを安定に保つための工夫が種々なされている。共沈法は反応性の液から 2 成分以上の固体を同時に、十分混合された状態で得るための方法である。

均一沈殿法は、たとえば、強アルカリを直接混合して沈殿させた場合に生ずる濃度分布を避けるための方法である。 NaOH などの代わりに、尿素溶液を用い、他の液を混合させた後、昇温して OH^- を遊離させ、反応を溶液全体で均一に進行させる。ゾルゲル法、コロイド法などは液から固体に至る構造変化の過程を制御し、安定性を得るための方法といえる。また、噴霧乾燥法に代表されるように、溶媒を液滴化し、液滴のサイズを制御することによって、微粒子径を制御する方法もある。液滴の最小径は数 μm 程度であるが、溶媒蒸発後の微

先端材料シリーズ 超微粒子と材料

1993年11月20日 第1版発行©

検印
省略

定価はカバーに表
示してあります。

編著者 日本材料科学会

発行者 吉野達治

発行所 東京都千代田区四番町8番地

電話 東京 3262-9166 (代)

郵便番号 102

株式会社 養華房

印刷所 中央印刷株式会社

製本所 牧製本印刷株式会社



社団法人
自然科学書協会会員

【R】 <日本複写センター委託出版物・特別扱い>

本書の無断複写は、著作権法上での例外を除き、
禁じられています。本書は、日本複写センター
「出版物の複写利用規程」で定める特別許諾を必要
とする出版物です。すでに日本複写センターと包
括契約をされている方も事前に日本複写センター
(☎ 03-3269-5784) の許諾を得てください。

ISBN 4-7853-6712-1

Printed in Japan